



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 203 15 783 U1 2004.04.01

(12)

Gebrauchsmusterschrift

(22) Anmeldetag: 14.10.2003

(47) Eintragungstag: 26.02.2004

(43) Bekanntmachung im Patentblatt: 01.04.2004

(51) Int Cl.⁷: C04B 35/45

H01L 39/12, H01B 12/00

(71) Name und Wohnsitz des Inhabers:

Dowa Mining Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP; Central
Research Institute of Electric Power Industry,
Yokosuka, Kanagawa, JP

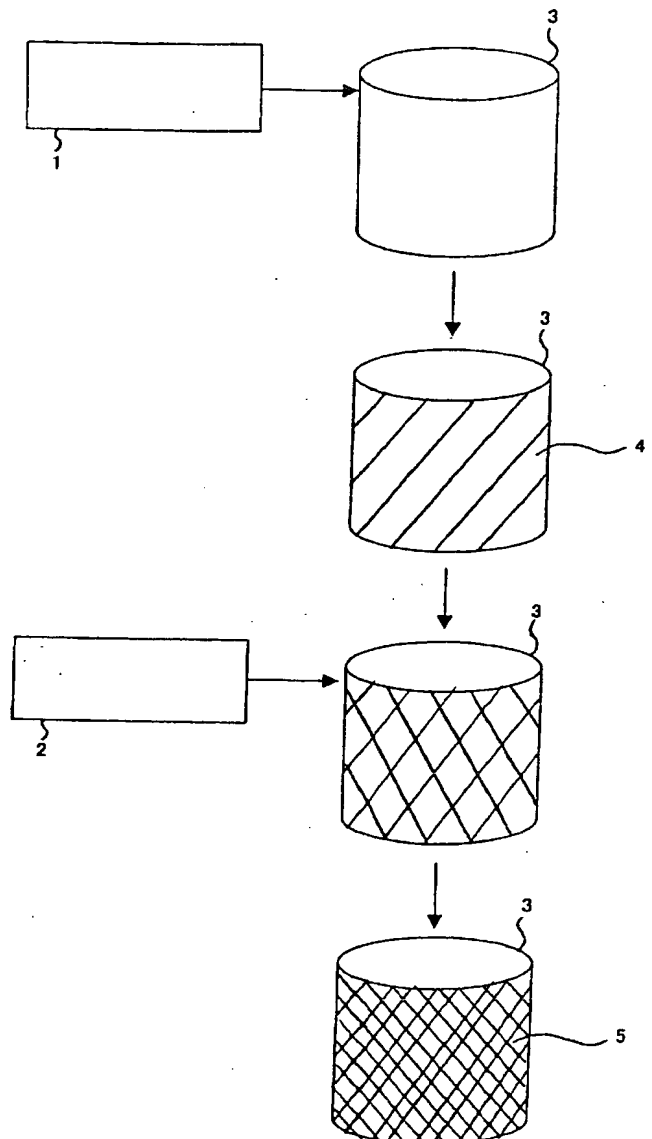
(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Oxid-Supraleiter-Dickfilm

(57) Hauptanspruch: Oxid-Supraleiter-Dickfilm, der Bi, Pb, Sr, Ca und Cu enthält und im Wesentlichen die Zusammensetzung $(\text{Bi, Pb})_{2-a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ (worin bedeuten: $0 < a < 0,5$) hat, der auf eine Oberfläche eines Substrats oder einer Basis aufgebracht werden soll, wobei keine Bruchfläche in der Nähe einer Grenzfläche zwischen dem Substrat oder der Basis und dem Oxid-Supraleiter-Dickfilm in dem Oxid-Supraleiter-Dickfilm vorliegt.



Beschreibung**Hintergrund der Erfindung****1. Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Oxid-Supraleiter-Dickfilm, der Bi, Pb, Sr, Ca und Cu enthält, eine hohe kritische Stromdichte und eine hohe Haftfestigkeit an einem Oxidsubstrat oder an einer Oxidbasis aufweist.

2. Beschreibung des verwandten Stand der Technik

[0002] Ein Oxidsubstrat oder eine Oxidbasis, wie z.B. MgO, Aluminiumoxid oder YSZ, oder ein Metallsubstrat oder eine Metallbasis wie z.B. Ag, Au, Pt oder Ni, wird hergestellt zusammen mit einem Oxid-Supraleiter in Form eines dicken Films (Dickfilms) zur Entwicklung einer Vielzahl von Anwendungsprodukten.

[0003] Als Verfahren zur Bildung dieses Oxid-Supraleiters in Form eines Films wird eine Methode angewendet, bei der ein Oxid-Supraleiter-Pulver, dem ein geeignetes organisches Bindemittel zugesetzt wird, zu einer Paste geformt wird, die anschließend auf das Substrat oder die Basis aufgebracht wird unter Anwendung eines Siebdruckverfahrens, eines Rakelaufstreichverfahrens, eines Sprühverfahrens oder dgl., und gebrannt wird, um dadurch einen polykristallinen Oxid-Supraleiter-Dickfilm zu bilden.

[0004] Diese Methode der Bildung des Oxid-Supraleiter-Dickfilms unter Verwendung einer Oxid-Supraleiter-Paste weist sehr niedrige Herstellungskosten auf, d.h., sie hat den Vorteil, dass kein teures Einkristall-Substrat und keine groß dimensionierte und teure Vorrichtung erforderlich ist, die ein Hochvakuumssystem erfordert, wie z.B. PVD, CVD oder dgl., und daher wird diese als Methode angesehen, die in der Praxis am leichtesten anzuwenden ist.

[0005] Wenn das Aufbringen dieses Oxid-Supraleiter-Dickfilms auf ein praktisches Produkt in Betracht gezogen wird, ist die Verwendung eines Dickfilms, der $(\text{Bi, Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (wobei im Allgemeinen $0 < a < 0,5$) (nachstehend als Dickfilm auf Bi2223-Basis bezeichnet) als ein Oxid-Supraleiter-Dickfilm-Material enthält, vielversprechend von den beiden Perspektiven der geforderten supraleitenden Eigenschaften und der Herstellungskosten einschließlich der Ausgangsmaterialien und der Herstellungsverfahren aus betrachtet.

[0006] Ein Verfahren zur Herstellung des Dickfilms auf Bi2223-Basis wird nachstehend erläutert.

[0007] Zuerst wird eine supraleitfähige Paste auf Bi-Basis auf eine Oxidbasis, wie z.B. MgO, Aluminiumoxid oder YSZ, unter Anwendung eines Siebdruckverfahrens, eines Rakelaufstreichverfahrens, eines Sprühverfahrens oder dgl. aufgebracht. In dieser Stufe weist ein Oxid-Supraleiter-Pulver in der supraleitfähigen Paste auf Bi-Basis, die auf die Basis

aufgebracht worden ist, eine $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$ -Phase (nachstehend als Bi2212-Phase bezeichnet), deren kritische Temperatur zwischen T_c und etwa 80 K liegt, als Hauptphase auf und es weist nicht die $(\text{Bi, Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ -Phase auf (nachstehend als Bi2223-Phase bezeichnet), deren kritische Temperatur zwischen T_c und etwa 110 K liegt. Dieses Oxid-Supraleiter-Pulver ist eine Multiphase, die außerdem eine zwischenzeitlich (als Zwischenprodukt) gebildete Phase umfasst, wie z.B. Ca_2PbO_4 , CaCuO_2 oder CuO.

[0008] Dann wird die supraleitfähige Paste auf Bi-Basis wärmebehandelt, sodass eine Reaktion zwischen der $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$ - und der als Zwischenprodukt gebildeten Phase auftritt unter Bildung der $(\text{Bi, Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ -Phase und auf diese Weise wird die Bi2223-Phase aus der Bi2212-Phase und der zwischenzeitlich gebildeten Phase gebildet. Als Ergebnis wird auf der Oxidbasis ein Oxid-Supraleiter-Dickfilm gebildet, der die Bi2223-Phase mit einer hohen kritischen Temperatur enthält.

[0009] Obgleich es wichtig ist, eine hohe kritische Temperatur zu haben, wenn der Oxid-Supraleiter-Dickfilm auf ein praktisches Produkt aufgebracht wird, ist es auch erforderlich, eine hohe kritische Stromdichte aufzuweisen (nachstehend als J_c bezeichnet). Wenn der Oxid-Supraleiter-Dickfilm auf ein praktisches Produkt aufgebracht wird, ist außerdem eine J_c von mehr als 5 000 A/cm² erforderlich.

[0010] Um eine J_c von mehr als 5000 A/cm² unter Verwendung eines Dickfilms, der die oben genannte Bi2223-Phase enthält (nachstehend als Bi2223-Dickfilm bezeichnet), zu erzielen, werden im Allgemeinen plättchenförmige Kristalle mit großen ab-Flächen und kurzen c-Achsen, die typisch für den Oxid-Supraleiter auf Bi-Basis sind, in geeigneter Weise orientiert, um ihre ab-Flächen, auf denen ein Supraleiterstrom leicht fließt, in der Leitungsrichtung auszurichten. Infolgedessen wird zum Ausrichten der plättchenförmigen Kristalle in der Leitungsrichtung ein Kompressionsarbeitsgang angewendet, bei dem eine CIP (kalte isostatische Presse) oder eine HIP (heiße isostatische Presse) verwendet wird.

[0011] Aber selbst mit dem hohen J_c , der erreicht wird durch Anwendung dieses Kompressionsarbeitsganges kann dann, wenn eine wesentliche Querschnittsfläche des Dickfilms, auf dem der supraleitende Strom fließt, klein ist, kein ausreichender Gesamtwert für den Supraleiterstrom erzielt werden und ist somit für die praktische Verwendung nicht geeignet. Es ist daher erforderlich, einen Bi2223 Dickfilm so zu gestalten, dass die Querschnittsfläche für einen geeigneten kritischen Stromwert (I_c) sichergestellt ist.

[0012] Die folgenden Verfahren werden daher normalerweise durchgeführt zur Bildung eines Oxid-Supraleiter-Dickfilms mit einem hohen J_c -Wert und einem hohen kritischen Stromwert auf einer Basis.

[0013] Das Patent-Dokument 1 wird hier als ein Beispiel angeführt.

1. Eine Oxid-Supraleiter-Paste auf Bi-Basis wird auf eine in geeigneter Weise ausgewählte Oxidbasis aufgebracht, sodass sie eine größere Dicke als eine vorgegebene Filmdicke hat.
2. Die Oxidbasis mit der darauf aufgetragenen Oxid-Supraleiter-Paste auf Bi-Basis wird einem ersten Brennen unterzogen.
3. Nach dem ersten Brennen wird die Oxidbasis in eine CIP gelegt und darin gepresst.
4. Das Brennen in der Stufe 2 und das Pressen in der Stufe 3 werden mit einer ausreichenden Häufigkeit wiederholt. Nachdem das letzte Brennen beendet ist, erhält man eine Oxidbasis mit einem darauf aufgetragenen Bi2223-Dickfilm.

[0014] Patentedokument 1: offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. 2001-358 298.

[0015] In dem vorstehend beschriebenen Verfahren zur Herstellung eines Bi2223 Dickfilms nach dem Stand der Technik tritt häufig eine Ablösung des Dickfilms von einer Oxidbasis in der Mitte eines Filmbildungsverfahrens auf, wodurch die Verfahrensausbeute erniedrigt und damit die Produktivität herabgesetzt wird.

[0016] Dieses Ablösungsphänomen tritt üblicherweise während des Brennens oder nach einem CIP auf, insbesondere während des ersten Brennens oder nach dem ersten CIP. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben Untersuchungen über dieses Ablösungsphänomen des Dickfilms von der Oxidbasis durchgeführt und dann das folgende gefunden.

[0017] Erstens ist die Ablösung während des Brennens zurückzuführen auf:

1. einen Unterschied in Bezug auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten (lineare Ausdehnung) zwischen einer Oxidbasis und einem Supraleiter,
2. eine räumliche Volumen-Änderung als Folge einer Ausdehnung des gesamten Dickfilms, die gleichzeitig mit einer Umwandlung einer Kristallstruktur auftritt unter Bildung einer Phase mit hohem Tc-Wert aus einer Phase mit niedrigem Tc-Wert und einer zwischenzeitlich gebildeten Phase,

[0018] Insbesondere der Einfluss des Faktors 2 ist während des ersten Brennens dominant und er wird daher als eine Hauptursache für das häufige Auftreten einer Ablösung während des Brennens angesehen.

[0019] Als nächstes ist die Ablösung nach einem CIP zurückzuführen auf:

3. ein Kraft-Phänomen in einer solchen Richtung, dass sich ein Dickfilm von einer Oxidbasis ablöst. Diese Kraft entsteht als Folge einer verbliebenen Spannung im Innern des Dickfilms, wenn der Dickfilm und die Oxidbasis, die den darauf aufgetragenen Dickfilm aufweist, mit einem vorgegebenen isostatischen Druck (0,5 bis 3,0 t/cm²) komprimiert werden und danach die restliche Spannung aufgelöst wird, wobei der oben genannte Effekt auftritt, wenn der Dickfilm und das Oxid dekomprimiert werden. Außer-

dem beeinflusst dieses Kraft-Phänomen hauptsächlich eine Oxidbasis mit einer zylindrischen Gestalt.

[0020] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben eine Analyse des auf eine Basis nach dem Stand der Technik aufgetragenen Bi2223 Dickfilms durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analyse werden nachstehend unter Bezugnahme auf die Fig. 7 erläutert. Die Fig. 7 zeigt eine optische Mikrofotografie eines Querschnitts des auf eine MgO-Basis aufgetragenen Bi2223 Dickfilms nach dem Stand der Technik.

[0021] In der Fig. 7 bezeichnet die Bezugsziffer 51 den Querschnitt der MgO-Basis, die Bezugsziffer 59 bezeichnet den Querschnitt des Bi2223 Dickfilms nach dem Stand der Technik und die Bezugsziffer 53 bezeichnet eine Grenzfläche zwischen der MgO-Basis 51 und dem Bi2223 Dickfilm 59. Bei einer detaillierten Betrachtung der Fig. 7 ist zu erkennen, dass eine Bruchfläche 58 in einem Bereich von etwa 2 bis 10 µm ab der Grenzfläche 53 in dem Bi2223 Dickfilm 59 entstanden ist. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben außerdem ähnliche Analysen mit einer großen Anzahl von Bi2223 Dickfilmen nach dem Stand der Technik durchgeführt und gefunden, dass eine Bruchfläche in einem Oxid-Supraleiter-Dickfilm nicht nur dann vorliegt, wenn sich ein Oxid-Supraleiter-Dickfilm von einer Oxidbasis in der Mitte eines Herstellungsverfahrens ablöst, sondern auch dann, wenn der Dickfilm sich von der Oxidbasis nicht ablöst.

[0022] Wenn eine Bruchfläche verhältnismäßig groß ist, löst sich ein Oxid-Supraleiter-Dickfilm während des Brennens oder während einer CIP-Kompression in der Mitte eines Herstellungsverfahrens von einer Oxidbasis ab. Wenn die Bruchfläche klein ist, löst sich der Oxid-Supraleiter-Dickfilm in der Mitte eines Herstellungsverfahrens von der Oxidbasis nicht ab. Die Bruchfläche entwickelt jedesmal jedoch einen thermischen oder mechanischen Schock, der auf den Oxid-Supraleiter-Dickfilm einwirkt, der schließlich zur Ablösung des Oxid-Supraleiter-Dickfilms führt.

Zusammenfassung der Erfindung

[0023] Aus den vorstehend angegebenen Ergebnissen der Untersuchung ergibt sich das Problem, das die vorliegende Erfindung löst, nämlich die Bereitstellung eines Bi2223 Dickfilms, der sich nicht ablöst, wenn ein thermischer oder mechanischer Schock auf eine Basis oder einen Oxid-Supraleiter-Dickfilm in der Mitte eines Herstellungsverfahrens und in einem Verfahren zur Herstellung desselben einwirkt.

[0024] Ein erstes Mittel zur Lösung des oben genannten Problems ist ein Oxid-Supraleiter-Dickfilm, der Bi, Pb, Sr, Ca und Cu enthält und im Wesentlichen die Zusammensetzung $(\text{Bi, Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (wobei $0 < a < 0,5$) hat, der auf eine Oberfläche eines Substrats oder einer Basis aufgebracht werden soll, wobei keine Bruchfläche in der Nähe einer Grenzfläche zwischen dem Substrat oder der Basis und dem

Oxid-Supraleiter-Dickfilm in dem Oxid-Supraleiter-Dickfilm vorliegt.

[0025] Die Existenz der Bruchfläche kann beispielsweise bestätigt werden durch Zerschneiden einer Basis, die einen darauf aufgetragenen Oxid-Supraleiter-Dickfilm aufweist, an mehreren beliebigen Stellen unter Verwendung einer Diamant-Schneideeinrichtung oder dgl. in der Weise, dass Querschnitte der Basis und des Dickfilms freigelegt werden und dann diese Querschnitte unter Verwendung eines optischen Mikroskops betrachtet werden. Wenn keine Bruchfläche in diesen Querschnitten festzustellen ist, kann im Allgemeinen daraus hergeleitet werden, dass keine Bruchfläche über den gesamten Oxid-Supraleiter-Dickfilm existiert. In einem Bi2223 Dickfilm mit der oben genannten Zusammensetzung gibt es keine Bruchfläche über den gesamten Dickfilm, so dass eine Ablösung des Dickfilms von dem Substrat oder von der Basis verhindert werden kann, wenn ein Erhitzen, ein Abkühlen, ein Komprimieren oder ein mechanischer Schock auf das Substrat, die Basis oder den Oxid-Supraleiter-Dickfilm in der Mitte eines Herstellungsprozesses oder nach dem Herstellungsprozess einwirken gelassen wird.

[0026] Ein Oxid-Supraleiter-Dickfilm kann in der Weise hergestellt werden, in dem ein Oxid-Supraleiter-Dickfilm, der Bi, Pb, Sr, Ca und Cu enthält, auf einer Oberfläche eines Substrats oder einer Basis gebildet wird, wobei das Verfahren umfasst die Bildung eines ersten Dickfilms, der im Wesentlichen die Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$ hat, auf der Oberfläche des Substrats oder der Basis und die anschließende Bildung eines Oxid-Supraleiter-Dickfilms, der im Wesentlichen die Zusammensetzung $(\text{Bi, Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (worin bedeutet $0 < a < 0,5$) hat, auf dem ersten Dickfilm.

[0027] Bei dem Verfahren zur Herstellung des Bi2223 Dickfilms mit der vorstehend angegebenen Zusammensetzung kann leicht ein Bi2223 Dickfilm gebildet werden, in dem keine Bruchfläche vorhanden ist.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0028] **Fig. 1** stellt ein Verfahrens-Fließschema dar, das die Stufen der Bildung eines erfindungsgemäßen Oxid-Supraleiter-Dickfilms zeigt;

[0029] **Fig. 2** stellt ein Verfahrens-Fließschema dar, das Beispiele für die Stufen zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Oxid-Supraleiter-Paste zeigt;

[0030] **Fig. 3** zeigt eine optische Mikrofotografie eines Querschnitts eines erfindungsgemäßen Oxid-Supraleiter-Dickfilms;

[0031] **Fig. 4** zeigt eine optische Mikrofotografie eines anderen Querschnitts des erfindungsgemäßen Oxid-Supraleiter-Dickfilms;

[0032] **Fig. 5A** bis **Fig. 5F** stellen Diagramme dar, welche die Analyseergebnisse bei Anwendung eines EPMA auf den erfindungsgemäßen Oxid-Supraleiter-Dickfilms zeigen;

[0033] **Fig. 6A** bis **Fig. 6D** stellen Diagramme dar, welche die Analyseergebnisse bei Anwendung einer XRD auf den erfindungsgemäßen Oxid-Supraleiter-Dickfilm zeigen; und

[0034] **Fig. 7** zeigt eine optische Mikrofotografie eines Querschnitts eines Oxid-Supraleiter-Dickfilms nach dem Stand der Technik.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0035] Nachstehend wird eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert.

[0036] **Fig. 1** zeigt ein Fließdiagramm, das die Stufen der Bildung eines erfindungsgemäßen Oxid-Supraleiter-Dickfilms auf einem Substrat oder einer Basis (Unterlage) zeigt, wobei beispielsweise eine zylindrische MgO-Basis als Unterlage verwendet wird. Zuerst werden die Stufen der Herstellung des Oxid-Supraleiter-Dickfilms gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die **Fig. 1** erläutert.

[0037] Beispielsweise wird ein Substrat oder eine Basis (nachstehend als Basis bezeichnet) **3** aus Keramik und dgl. hergestellt. Eine Oxid-Supraleiter-Paste, die ein Mischungsverhältnis der Bi2212-Zusammensetzung (nachstehend als Bi2212-Paste bezeichnet) **1** aufweist, wird auf die Basis **3** aufgebracht und getrocknet (ein bevorzugtes Herstellungsverfahren für diese Bi2212-Paste **1** wird weiter unten beschrieben). Nach Beendigung des Trocknens wird die Basis **3** mit der darauf aufgetragenen Bi2212-Paste **1** in der Atmosphäre **10** bis 30 min lang auf 880 bis 885 °C erhitzt und die Bi2212-Paste **1** wird bei einer Temperatur in der Nähe ihres Schmelzpunktes gebrannt. Die bei einer Temperatur in der Nähe ihres Schmelzpunktes gebrannte Bi2212-Paste **1** liegt dann teilweise im geschmolzenen Zustand vor. Als Folge davon liegt die Basis **3** in einem Zustand vor, bei dem eine teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht **4**, die im Wesentlichen die Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$ hat, als erster Dickfilm gebildet wird.

[0038] Dann wird eine Oxid-Supraleiter-Paste mit einem Mischungsverhältnis der Bi2223-Zusammensetzung (nachstehend als Bi2223-Paste bezeichnet) **2** auf diese Basis **3** aufgebracht, auf welcher die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht **4** gebildet worden ist, und getrocknet (ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung dieser Bi2223-Paste **2** wird weiter unten beschrieben). Nach Beendigung des Trocknens wird die Basis **3** mit der darauf aufgetragenen Bi2223-Paste **2** an der Atmosphäre **50** bis 100 h lang auf 830 bis 860 °C erhitzt und die Bi2223-Paste **2** wird gebrannt. Die Basis **3**, welche die gebrannte Bi2223-Paste **2** darauf aufweist, wird unter Verwendung einer CIP (einer kalten isostatischen Presse) bei einem Druck von 2 bis 3 c/cm² komprimiert und danach werden das Brennen und das Komprimieren

für eine vorgegebene Häufigkeit wiederholt. Nach dem letzten Brennen wird die Oxidbasis 3, die einen darauf gebildeten Bi2223 Dickfilm 5 aufweist, erhalten.

[0039] Als nächstes werden die oben genannten Stufen zur Herstellung der Basis 3 mit dem darauf gebildeten gewünschten Oxid-Supraleiter-Dickfilm 5 im Detail erläutert.

[0040] Zuerst kann eine zylindrische Basis oder ein plattenförmiges Substrat, hergestellt aus einem Keramikmaterial wie z.B. MgO, Aluminiumoxid oder YSZ, oder einem Material, wie z.B. Ag, Au, Pt oder Ni, als Basis 3 verwendet werden, sodass ein Material mit einer ausreichenden Qualität, Form und Größe je nach dem Endverwendungszweck des Herstellers ausgewählt werden kann. Vom Standpunkt einer niedrigen Reaktionsfähigkeit und einer hohen Haftfähigkeit (einer hohen Bindungsfestigkeit) aus betrachtet ist jedoch das MgO ein bevorzugtes Material für die Basis 3.

[0041] Zum Aufbringen der Bi2212-Paste 1 auf die Basis 3 kann ein Verfahren, wie z.B. ein Aufbürst-, Eintauch- oder Sprühverfahren angewendet werden. Das Aufsprühen ist ein bevorzugtes Verfahren zum wirksamen Aufbringen auf eine große Fläche.

[0042] Wenn die Bi2212-Paste 1 auf die Basis 3 aufgebracht wird, beträgt die bevorzugte Filmdicke 10 bis 100 µm. Eine Filmdicke von mehr als 10 µm ist bevorzugt, weil dadurch eine partielle Ungleichmäßigkeit verhindert werden kann, sodass eine gleichmäßige Bindungsfestigkeit, wie nachstehend angegeben, erzielt werden kann. Andererseits ist eine Filmdicke von weniger als 100 µm bevorzugt, weil ein Bi2212-Film mit der Bi2223-Paste in einem nachträglich durchgeführten Verfahren, wie nachstehend beschrieben, in zufriedenstellender Weise reagiert.

[0043] Nachdem die Bi2212-Paste 1 auf die Basis 3 aufgebracht und ausreichend getrocknet worden ist, wird sie in der Atmosphäre auf 880 bis 885 °C erhitzt, 10 bis 30 min lang gebrannt und dann wieder auf Raumtemperatur kommen gelassen. Da die Temperatur in der Atmosphäre in der Nähe des Schmelzpunktes des Bi2212-Films liegt, wird der aufgebrachte Bi2212-Film teilweise geschmolzen, sodass die Basis 3 in einem Zustand vorliegt, in dem eine teilweise geschmolzene Schicht 4 aus Bi2212 darauf vorliegt. Die Filmdicke der teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht beträgt etwa 40 µm.

[0044] Anschließend wird die Bi2223-Paste 2 auf die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht 4, die auf der Basis 3 vorliegt, aufgebracht. Das Auftragsverfahren kann das gleiche sein wie das für die oben genannte Bi2212-Paste 1 angewendete Auftragsverfahren. Diesmal ist die Filmdicke vorzugsweise umso besser je dicker sie ist, vorzugsweise beträgt sie mehr als 200 µm.

[0045] Nachdem die Bi2223-Paste 2 auf die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht 4 aufgebracht und ausreichend getrocknet worden ist, wird sie in der Atmosphäre auf 830 bis 860 °C, vorzugsweise 835 bis

850 °C, erhitzt, 50 bis 100 h lang gebrannt und wieder auf Raumtemperatur kommen gelassen. Dann wird die gesamte Basis in die CIP eingeführt und bei einem Druck von 2 bis 3 t/cm² komprimiert. Durch diese Kompression wird die Dichte der plattenförmigen Kristalle aus (Bi, Pb)_{2+δ}Sr₂Ca₂Cu₃O_z, die beim Brennen gebildet worden ist, von weniger als 3 auf mehr als 4 erhöht. Die J_c wird ebenfalls erhöht von etwa 100 A/cm² auf etwa 5000 A/cm², weil die plattenförmigen Kristalle in geeigneter Weise orientiert werden, sodass ihre ab-Flächen auf die Leitungsrichtung ausgerichtet sind, in der ein Supraleiter-Strom leicht fließt.

[0046] Nach Beendigung des Komprimierens wird die gesamte Basis aus der CIP entnommen, erneut in der Atmosphäre auf 830 bis 860 °C, vorzugsweise 835 bis 850 °C erhitzt, 50 bis 100 h lang gebrannt und wieder auf Raumtemperatur kommen gelassen. Als Ergebnis wurde ein gesinterter Film 5 aus Bi2223, aufgebracht auf die Basis 3, erhalten. Außerdem löste sich der bei den oben genannten Verfahrensstufen erhaltene gesinterte Film aus Bi2223 nicht von der Basis 3 ab.

[0047] Es wurden Struktur-Untersuchungen in Bezug auf den gesinterten Film aus Bi2223 und dgl., der sich von der Basis 3 nicht ablöste, vorgenommen und die festgestellten Ergebnisse werden nachstehend unter Bezugnahme auf die Zeichnungen erläutert.

[0048] Die Fig. 3 zeigt eine optische Mikrofotografie einer Querschnittsstruktur einer teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht 54, die in der Fig. 1 mit der Bezugsziffer 4 versehen ist, die auf einer MgO-Basis 51 auf einer Grenzfläche 55 gebildet worden war.

[0049] Die Fig. 4 zeigt eine optische Mikrofotografie einer Querschnittsstruktur eines gesinterten Bi2223-Films 52, der in der Fig. 1 mit der Bezugsziffer 5 versehen ist, der sich auf der Basis 51 auf der Grenzfläche 55 und der teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht 54 gebildet hatte.

[0050] Die Fig. 5A bis Fig. 5F zeigen die Ergebnisse einer Linien-Analyse jedes Aufbauelements in Richtung der Filmdicke unter Anwendung eines EP-MA, der mit dem in Fig. 4 dargestellten gesinterten Bi2223-Film durchgeführt wurde von der Oberfläche bis zu Basis.

[0051] Die Fig. 6A bis 6D stellen Diagramme dar, welche die Ergebnisse von Röntgenbeugungsmessungen zeigen, die mit dem in Fig. 4 dargestellten gesinterten Bi2223-Film durchgeführt wurden von der Oberfläche bis zur Basis.

[0052] Beim Betrachten der teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht 54 in der Fig. 3 ist zu erkennen, dass Kristallkörnchen teilweise geschmolzen sind und in die Poren zwischen den Kristallkörnchen eingedrungen sind, da die Brenntemperatur in der Nähe des Schmelzpunktes von Bi2212 in der Atmosphäre liegt, wodurch die Bindung zwischen den Kristallkörnchen verstärkt wird unter Ausbildung eines dichten Films. Außerdem ist an der Grenzfläche 55 zwischen der teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht 54 und

der MgO-Basis **51** festzustellen, dass die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht **54** fest verankert ist in den nicht wahrnehmbaren Zwischenräumen und Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche der MgO-Basis **51**.

[0053] Außerdem ist es vorstellbar, dass an der Grenzfläche zwischen der teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht **54** und der MgO-Basis **51** eine interaktive Element-Diffusion auftritt zwischen einer geschmolzenen flüssigen Phase und der MgO-Basis **51**, wenn die Bi2212-Schicht teilweise schmilzt. Als Folge davon kann angenommen werden, dass die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht **54** und die MgO-Basis **51** sowohl in den strukturellen als auch in den chemischen Zuständen fest miteinander verbunden sind (ein Teil oberhalb der teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht **54**, ist mit der Bezugsziffer **60** versehen, die ein Epoxyharz anzeigt zur Herstellung dieser optischen Mikroskop-Probe).

[0054] Beim Betrachten der **Fig. 4** ist die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht, wie sie in **Fig. 3** erläutert ist, nicht klar erkennbar, so als ob der gesinterter Bi2223-Film **52** durch die MgO-Basis **51** und die Grenzfläche **55** hindurch gebildet würde.

[0055] Daher werden die Strukturen der Schicht und des Films in diesem Teil näher im Detail analysiert.

[0056] Als Ergebnis der Analyse von Mg, wie in **Fig. 5A** dargestellt, wurde gefunden, dass die Grenzfläche in einem Abstand von etwa 150 µm von einem Bezugspunkt vorliegt (einem Punkt, an dem die horizontale Achse Null ist) und hier nimmt das Mg mit einer Neigung schnell ab. Dies weist auf ein Phänomen der Element-Diffusion von Mg hin, das die Basis aufbaut.

[0057] Aus den Ergebnissen der Analyse der Elemente Sr, Pb, Bi, Cu und Ca, wie sie in den **Fig. 5B** bis **5F** dargestellt sind, ergibt sich eine Filmdicke des mit der Bezugsziffer **52** in der **Fig. 4** bezeichneten Films von 350 µm. Dies beweist, dass die Filmdicke, welche die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht, die 640 µm beträgt, wenn der Bi2223-Film aufgebracht und getrocknet wird, nach dem Brennen und Komprimieren abnimmt bis auf etwa 350 µm.

[0058] Nachstehend werden die Ergebnisse der Analyse der Elemente Sr, Pb, Bi, Cu und Ca, wie sie in den **Fig. 5B** bis **5F** dargestellt sind, untersucht.

[0059] Dabei ergibt sich, dass die Elemente Sr, Bi, Cu und Ca in etwa gleicher Konzentration in dem Film vorliegen, ausgenommen Pb. Normalerweise haben in den Bi2212- und Bi2223-Schichten Ca und Cu unterschiedliche Zusammensetzungs-Verhältnisse und die entsprechende Linien-Analyse sollte daher Änderungen in Bezug auf ihre Festigkeiten in der Nähe Grenzfläche zwischen der teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht und dem Bi2223-Film widerspiegeln. Es werden jedoch praktisch keine Veränderungen in Bezug auf die Festigkeiten von Ca und Cu festgestellt und ihre Konzentrationen sind im Wesentlichen gleichmäßig über den gesamten Dickfilm.

[0060] Die **Fig. 5C** zeigt, dass eine Pb-Konzentration

in dem Dickfilm allmählich abnimmt ab der Grenzfläche mit der Basis in Richtung auf die Oberfläche des Films. Die Abnahme der Pb-Konzentration kann zurückgeführt werden auf eine Verdampfung von Pb, die während der Sinterung von Bi2223 auftritt, in der Weise, dass je geringer der Abstand zu der Oberfläche des Films ist, umso mehr Pb in die Atmosphäre verdampft.

[0061] Andererseits zeigt auch die **Fig. 5C**, dass die Pb-Konzentration in dem Dickfilm kaum abnimmt bis zur Grenzfläche mit der Basis. Wenn man den Umstand berücksichtigt, dass die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht kein Pb enthielt, wenn sie zu einem Film geformt wurde, so kann daraus abgeleitet werden, dass eine Diffusion von Pb in die ursprüngliche teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht stattgefunden hat.

[0062] Außerdem ist in den Analysen-Ergebnissen der **Fig. 6A** bis **6D** kein Peak für Bi2212 bei der XRD-Analyse des Dickfilms in einer Position in einem Abstand von 20 µm von der Basis festgestellt worden, welche die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht vor dem Brennen war, sowie in Positionen zwischen 20 und 200 µm festgestellt worden und dies beweist, dass alle Peaks Beugungspeaks für Bi2223 aufweisen.

[0063] Alle oben genannten Ergebnisse zeigen, dass eine Diffusion der Elemente Pb, Ca und Cu aus dem Bi2223-Film, der auf die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht aufgebracht worden ist, durch das Brennen in die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht aufgetreten ist, sodass sich die Zusammensetzung des Gesamtfilms vereinheitlicht hat und somit der größte Teil der teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht einschließlich der Kristallstruktur in Bi2223 umgewandelt hat.

[0064] Die Bedeutung der Umwandlung des größten Teils der teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht in Bi2223 wird nachstehend erörtert.

[0065] Zuerst war, wie vorstehend angegeben, die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht über die Grenzfläche mit der Basis fest an die Basis gebunden. Der Bindungszustand wird aufrechterhalten, wenn der größte Teil der teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht in Bi2223 umgewandelt wird und somit wird der feste Bindungszustand aufrechterhalten.

[0066] Zweitens ergibt sich daraus, dass eine räumliche Ausdehnung von Bi2223, die auftritt, wenn die Bi2223-Paste zur Bildung von Bi2223 gebrannt wird, eine Ausdehnung des gesamten Dickfilms mit sich bringt, welche die Ablösung des Dickfilms von der Basis verhindert. Das heißt mit anderen Worten, für den Fall, dass die Bi2223-Paste direkt auf eine Basis, wie z.B. aus MgO, aufgebracht wird und dann eine räumliche Ausdehnung dieser Bi2223-Paste auftritt, das gebildete Bi2223 sich von der Basis ablöst. Wenn jedoch die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht zwischen der Bi2223-Paste und der Basis vorliegt, hält diese teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht den festen Bindungszustand mit der

Basis aufrecht, absorbiert Pb, Ca und Cu, die aus der Pasten-Schicht mit der Bi2223-Zusammensetzung stammen, in der Kristalle gebildet werden, und wandelt sich allmählich selbst in Bi2223 um. Als Ergebnis wird durch die Umwandlung der Kristallstruktur in dem Film eine Kontinuität wie bei einem Gradienten-Material erzeugt, dass die Ausdehnung wie ein Polster an der Grenzfläche mit der Basis mildert, wodurch die Ablösung derselben verhindert wird.

[0067] Nachstehend wird ein bevorzugtes Herstellungsverfahren sowohl für die Bi2212-Paste 1 als auch für die Bi2223-Paste 2, die bei der erfindungsgemäßen Ausführungsform verwendet werden, unter Bezugnahme auf die Fig. 2 erläutert, die ein Vließdiagramm darstellt, in dem Beispiele für bevorzugte Herstellungsstufen einer Oxid-Supraleiter-Paste angegeben sind.

[0068] In der Fig. 2 werden die Pulver 11 aus Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 und CuO so eingewogen, dass sie das Molverhältnis von Bi2212 aufweisen, und miteinander gemischt zur Herstellung einer Pulvermischung 12. In diesem Fall kann das CaCO_3 durch CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ersetzt werden. Anstelle der oben genannten Pulvermischung kann die Pulvermischung 12 auch erhalten werden durch Herstellung der Elemente Bi, Sr, Ca und Cu in der Weise, dass sie das gewünschte Molverhältnis aufweisen, durch ein nasses Copräzipitationsverfahren oder dgl.

[0069] Dann wird die Pulvermischung 12 calciniert zur Herstellung eines calcinierten Pulvers 13. Die Calciniierungs-Bedingungen sind eine Temperatur von 600 bis 1000 °C, vorzugsweise von 750 bis 850 °C, in der Atmosphäre für eine Dauer von 3 bis 50 h. Das erhaltene calcinierte Pulver 13 wird zusammen mit Zr-Kugeln und einem organischen Lösungsmittel wie Toluol oder dgl. in einen Keramiktopf eingeführt, auf eine sich drehende Plattform gestellt und einem Kugelmahlvorgang unterworfen. Der Zweck dieses Arbeitsganges besteht darin, das calcinierte Pulver 13 fein zu mahlen, um seine Gleichförmigkeit zu verbessern, um so seine thermische Reaktion in der nachfolgenden Brennstufe zu erhöhen. Das calcinierte Pulver 13 in Form einer Aufschlämmung, deren Behandlung in einer Kugelmühle beendet worden ist, wird in einem Trockner getrocknet. Dann wird dieses calcinierte Pulver 13 unter den gleichen Calciniierungs-Bedingungen erneut calciniert. Nach dieser Calciniierung wird das calcinierte Pulver 13 wiederum in einer Kugelmühle gemahlen und gebrannt, wobei man eine Pulvermischung 14 mit einer Bi2212-Zusammensetzung erhält. Diese Pulvermischung 14 wird in zwei gleiche Portionen aufgeteilt.

[0070] Eine Portion der aufgeteilten Pulvermischung 14 mit der Bi2212-Zusammensetzung wird mit einem geeigneten organischen Bindemittel und einem organischen Vehiculum 15 gemischt und verknetet unter Verwendung einer Dreifachwalze oder dgl., wobei man die supraleitfähige Paste 1 mit dem Mischungs-Verhältnis der Bi2212-Zusammensetzung erhält.

[0071] Dem anderen Teil der aufgeteilten Pulvermischung 14 mit der Bi2212-Zusammensetzung werden Pulver 16 aus Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 und CuO zugesetzt, so abgewogen, dass sie das Molverhältnis von Bi2223 aufweisen, und miteinander gemischt zur Herstellung der Pulvermischung 17. In diesem Fall kann das CaCO_3 durch CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ersetzt werden. Anstelle der oben genannten Pulvermischung kann die Pulvermischung 17 auch erhalten werden durch Herstellung der Elemente Bi, Sr, Ca und Cu in der Weise, dass sie das gewünschte Molverhältnis aufweisen, durch Anwendung eines nassen Copräzipitationsverfahrens oder dgl., oder es kann auch ein anderes Material verwendet werden, in dem die Elemente Bi, Pb, Sr, Ca und Cu so hergestellt wurden, dass sie das gewünschte Molverhältnis haben, durch Anwendung eines nassen Copräzipitationsverfahrens oder dgl.

[0072] Dann wird die Pulvermischung 17 calciniert, wobei man ein calciniertes Pulver 18 mit einem Mischungsverhältnis entsprechend der Bi2223-Zusammensetzung erhält. Die Calciniierungs-Bedingungen sind eine Temperatur von 600 bis 1000 °C, vorzugsweise von 750 und 850 °C, in der Atmosphäre für eine Dauer von 3 bis 50 h. Das erhaltene calcinierte Pulver 18, welches das Mischungsverhältnis der Bi2223-Zusammensetzung aufweist, enthält insgesamt eine Bi2212-Phase und eine zwischenzeitlich gebildete Phase, beispielsweise aus Ca_2PbO_4 , CaCuO_2 , CuO oder dgl.

[0073] Das calcinierte Pulver 18 mit dem Mischungsverhältnis der Bi2223-Zusammensetzung wird zusammen mit Zr-Kugeln und einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Toluol oder dgl., in einen Keramik-Topf eingeführt, auf eine sich drehende Plattform gestellt und einem Kugelmühlen-Mahlen unterworfen. Der Zweck dieses Arbeitsganges besteht darin, das calcinierte Pulver 13 fein zu mahlen, um seine Einheitlichkeit zu verbessern und damit seine thermische Reaktion in der nachfolgenden Brennstufe zu erhöhen. Das calcinierte Pulver 18 in Form einer Aufschlämmung mit dem Mischungsverhältnis der Bi2223-Zusammensetzung, deren Kugelmühlen-Mahlen beendet worden ist, wird in einem Trockner getrocknet und erneut calciniert. Nach dieser Calciniierung wird das calcinierte Pulver 18 wiederum in einer Kugelmühle gemahlen und gebrannt, wobei man eine Pulvermischung 19 mit dem Mischungsverhältnis der Bi2223-Zusammensetzung erhält.

[0074] Die erhaltene Pulvermischung 19 mit der Bi2223-Zusammensetzung wird mit einem geeigneten organischen Bindemittel und einem organischen Vehiculum 20 gemischt und verknetet unter Verwendung einer Dreifachwalze oder dgl., wobei man die supraleitfähige Paste 2 mit dem Mischungsverhältnis der Bi2223-Zusammensetzung erhält.

Praktisches Beispiel

[0075] Als Basis, auf die ein supraleitfähiger Dick-

film aufgebracht werden soll, wurde ein MgO-Polykristall in einer zylindrischen Form mit einem Außendurchmesser von 50 Φ mm, und einem Innendurchmesser von 40 Φ mm und einer Länge von 100 mm hergestellt. Eine Supraleiter-Paste mit einem Mischungsverhältnis entsprechend einer Bi2212-Zusammensetzung wurde auf die MgO-Basis aufgebracht unter Anwendung eines Sprüh-Verfahrens, und getrocknet, und danach in der Atmosphäre bei einer Brenntemperatur von 880 bis 885 °C 30 min lang gebrannt. Diese Temperatur liegt in der Nähe der Schmelztemperatur von Bi2212 in der Atmosphäre, sodass eine teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht in einem teilweise geschmolzenen Zustand erhalten wurde. Die Dicke der teilweise geschmolzenen Bi2212-Schicht betrug 40 μ m.

[0076] Anschließend wurde eine Supraleiter-Paste mit einem Mischungsverhältnis entsprechend der Bi2223-Zusammensetzung auf die teilweise geschmolzene Bi2212-Schicht, die auf die MgO-Basis aufgebracht worden war, unter Anwendung eines Sprühverfahrens aufgebracht und getrocknet. Die Filmdicke der Supraleiter-Paste mit dem Mischungsverhältnis der Bi2223-Zusammensetzung betrug 600 μ m. Dann wurde die Supraleiter-Paste in der Atmosphäre bei einer Brenntemperatur von 850 °C 50 h lang gebrannt.

[0077] Die MgO-Basis mit dem darauf aufgetragenen Oxid-Supraleiter-Dickfilm wurde in eine CIP (eine kalte isostatische Presse) eingeführt und mit einem Druck von 2 bis 3 t/cm² komprimiert. Danach wurde die Basis gebrannt, in einer CIP komprimiert und erneut gebrannt unter den gleichen Bedingungen, wodurch eine Dickfilm-Probe erhalten wurde.

[0078] Die obigen Stufen wurden mit 10 MgO-Basen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Bei keiner dieser Proben trat jedoch eine Ablösung des Dickfilms auf.

Vergleichsbeispiele

[0079] Es wurde eine MgO-Basis hergestellt, die identisch mit derjenigen war, die in dem praktischen Beispiel verwendet wurde. Auf die MgO-Basis wurde eine Oxid-Supraleiter-Paste mit dem Mischungsverhältnis der Bi2223-Zusammensetzung, die identisch mit derjenigen war, die in dem praktischen Beispiel verwendet wurde, aufgebracht und getrocknet. Die Filmdicke der Supraleiter-Paste mit dem Mischungsverhältnis der Bi2223-Zusammensetzung betrug 600 μ m. Dann wurde die Supraleiter-Paste in die Atmosphäre bei einer Brenntemperatur von 850 °C 50 h lang gebrannt.

[0080] Diesmal wurden 10 MgO-Basen hergestellt und dann wurden das Aufbringen und Brennen derselben unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Bei fünf Basen trat eine Ablösung der Dickfilme auf. Anschließend wurden die anderen fünf MgO-Basen, die den darauf aufgetragenen supraleitenden Dickfilm aufwiesen, in einer CIP komprimiert und

dann trat bei vier von ihnen eine Ablösung des Dickfilms auf. Als Ergebnis erhielt man nur eine Probe, bei der die Stufen der CIP-Kompression, des Brennens, der CIP-Kompression und des letzten Brennens durchgeführt wurden in ähnlicher Weise wie bei den Proben in dem praktischen Beispiel.

[0081] Wie vorstehend im Detail beschrieben, stellt die vorliegende Erfindung einen Oxid-Supraleiter-Dickfilm zur Verfügung, der Bi, Pb, Sr, Ca und Cu enthält und im Wesentlichen die Zusammensetzung $(\text{Bi, Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (worin bedeutet $0 < a < 0,5$) hat, der auf die Oberfläche eines Substrats oder einer Basis aufgebracht werden soll, bei dem keine Bruchfläche in der Nähe einer Grenzfläche zwischen dem Substrat oder der Basis und dem Oxid-Supraleiter-Dickfilm in dem Oxid-Supraleiter-Dickfilm auftritt. In dem Bi2223-Dickfilm, der die oben genannte Zusammensetzung hat, kann eine Ablösung des Dickfilms von dem Substrat oder von der Basis verhindert werden, wenn ein Erhitzen, ein Abkühlen, ein Komprimieren oder eine mechanische Schock-Behandlung auf das Substrat, die Basis oder den Oxid-Supraleiter-Dickfilm in der Mitte des Herstellungsverfahrens oder nach dem Herstellungsverfahren angewendet wird.

Schutzansprüche

1. Oxid-Supraleiter-Dickfilm, der Bi, Pb, Sr, Ca und Cu enthält und im Wesentlichen die Zusammensetzung $(\text{Bi, Pb})_{2+a}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (worin bedeuten: $0 < a < 0,5$) hat, der auf eine Oberfläche eines Substrats oder einer Basis aufgebracht werden soll, wobei keine Bruchfläche in der Nähe einer Grenzfläche zwischen dem Substrat oder der Basis und dem Oxid-Supraleiter-Dickfilm in dem Oxid-Supraleiter-Dickfilm vorliegt.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

FIG.1

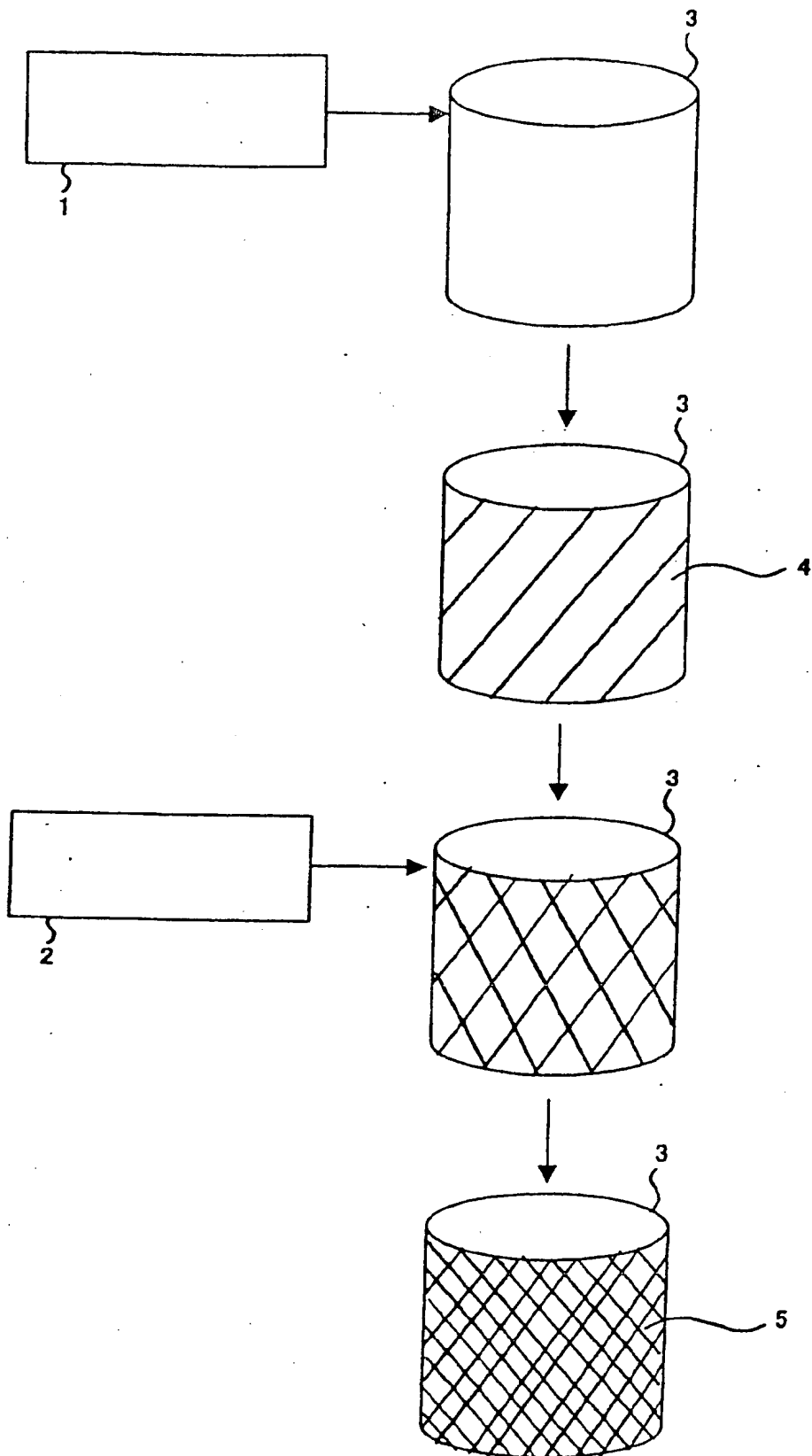


FIG.2

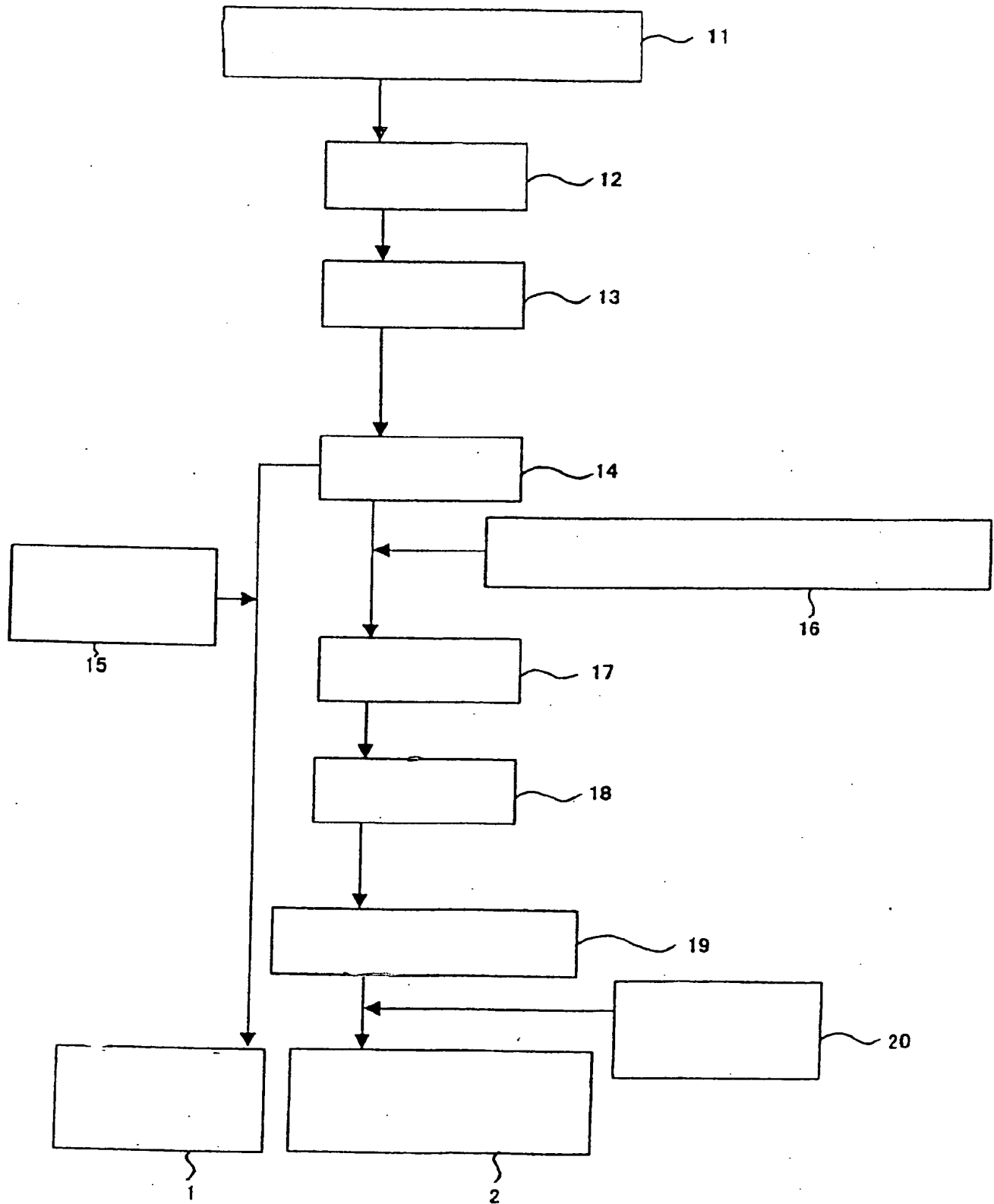


FIG.3

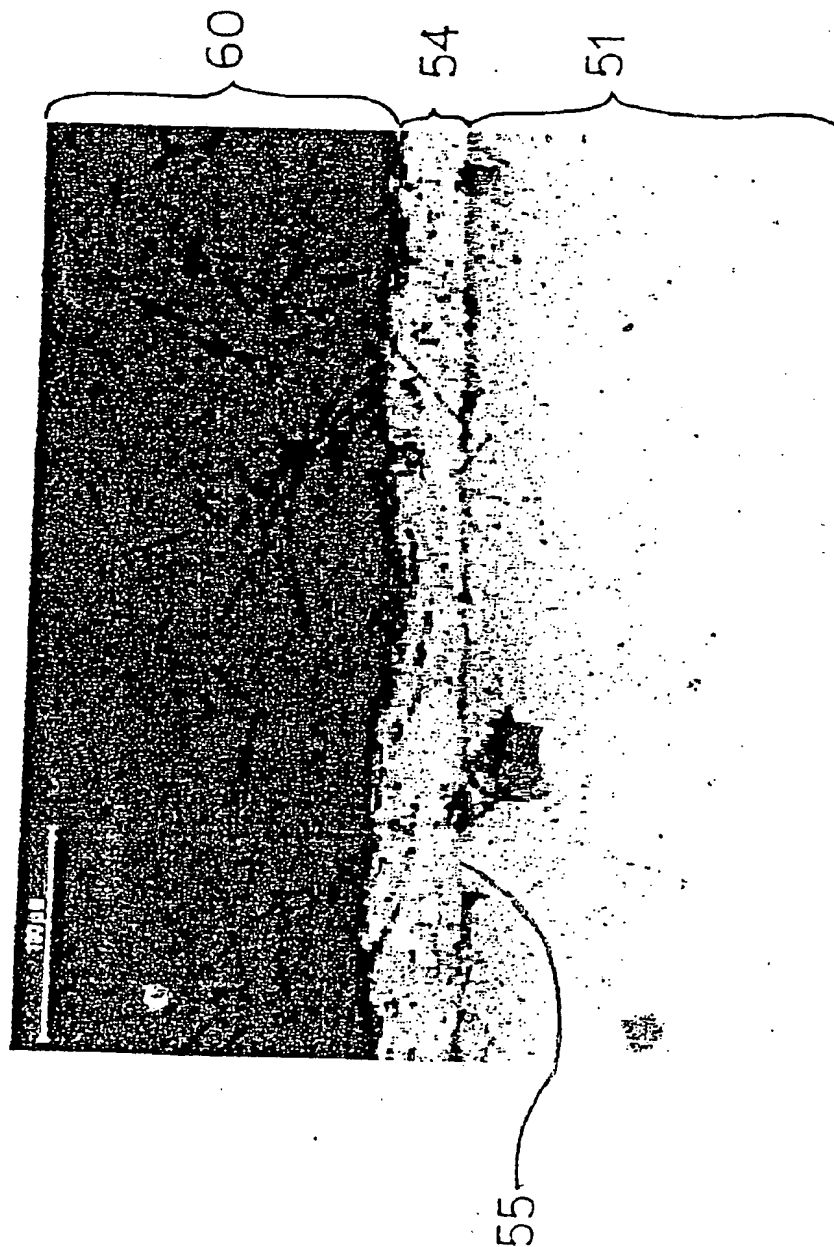


FIG.4

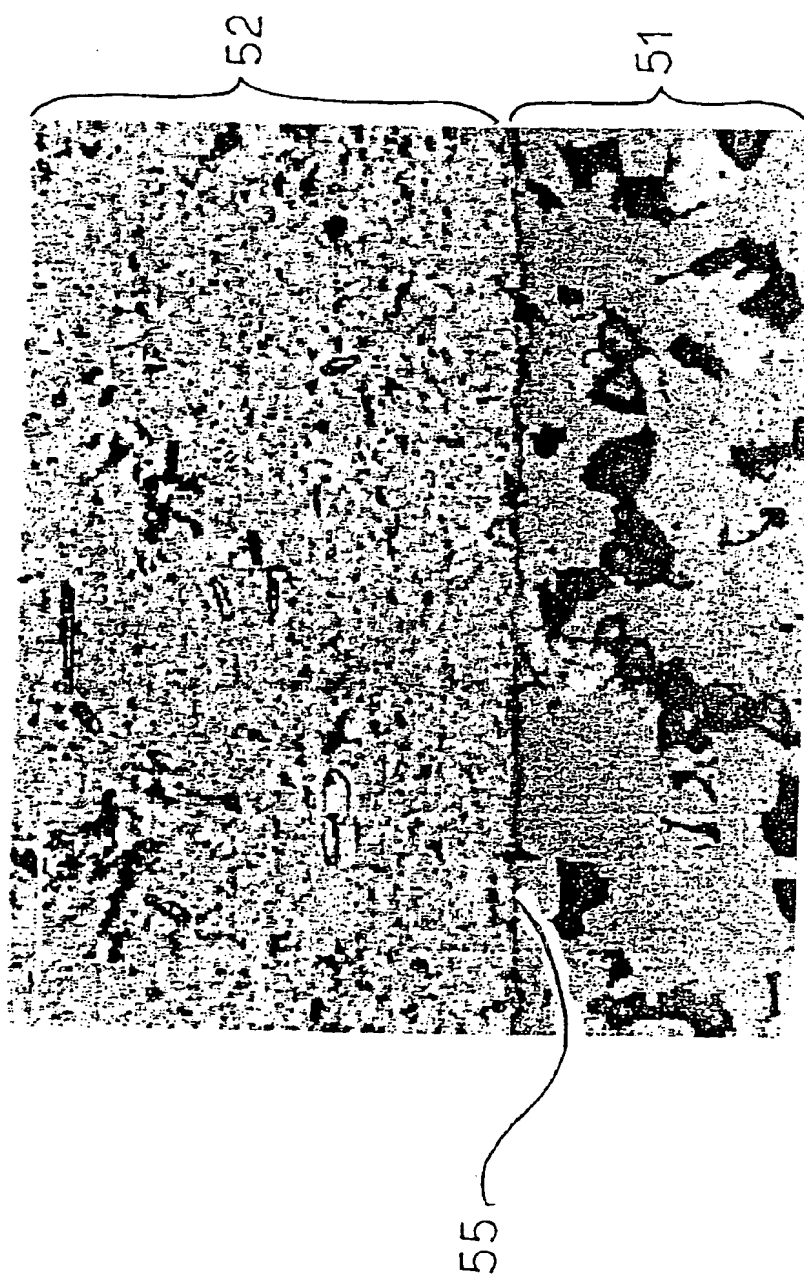


FIG.5 A

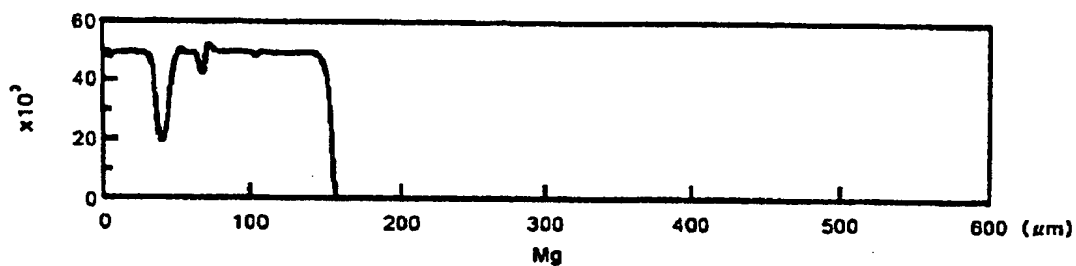


FIG.5 B

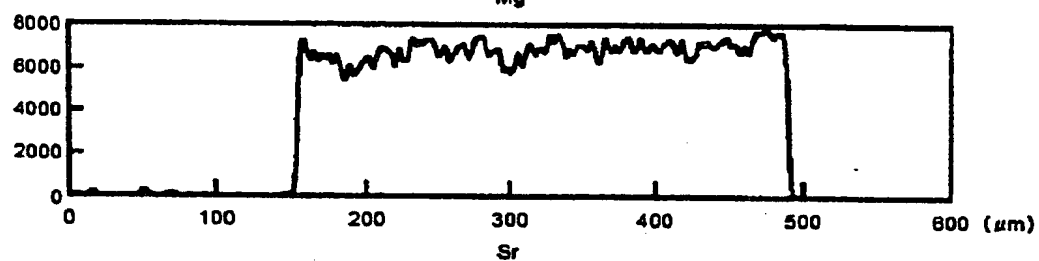


FIG.5 C

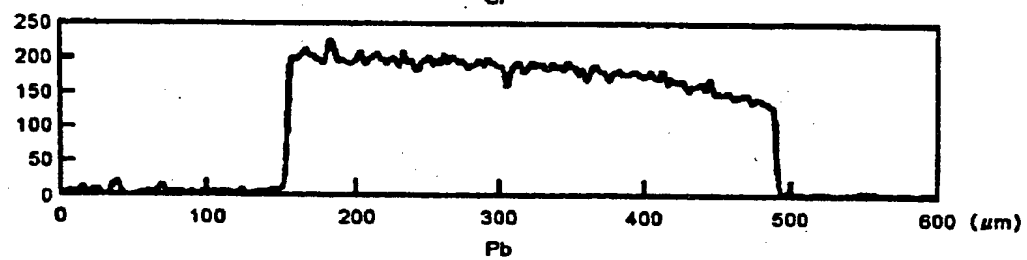


FIG.5 D

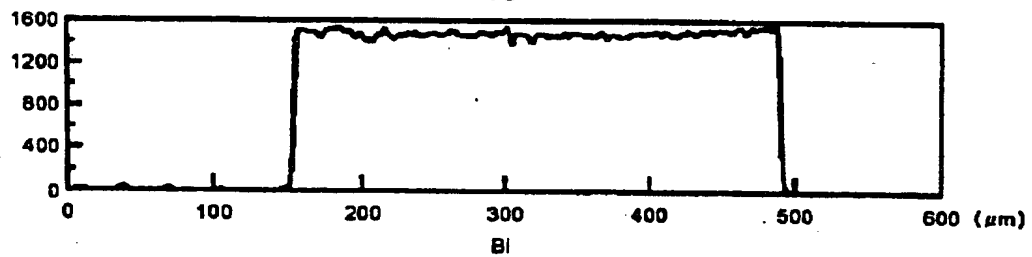


FIG.5 E

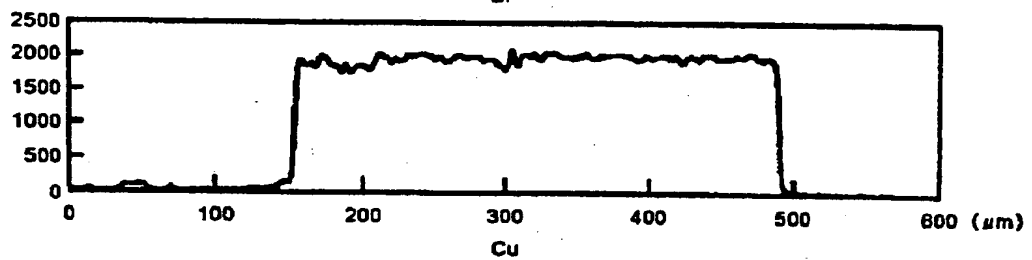
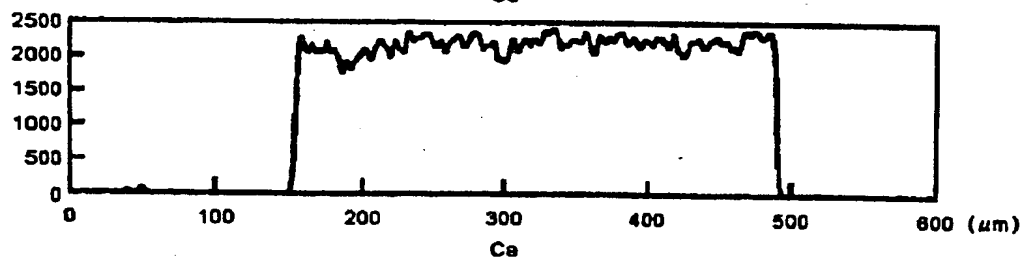


FIG.5 F



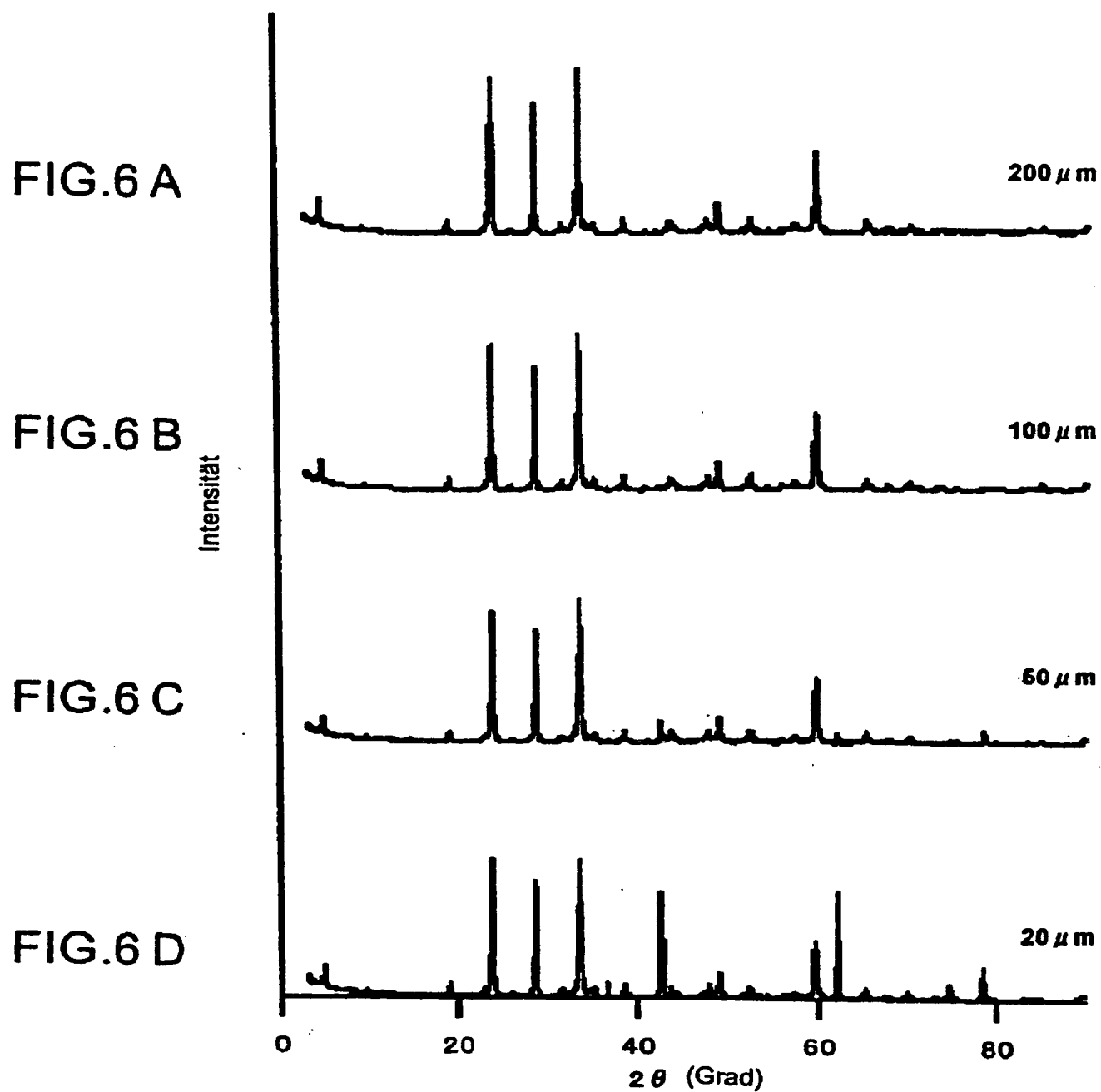
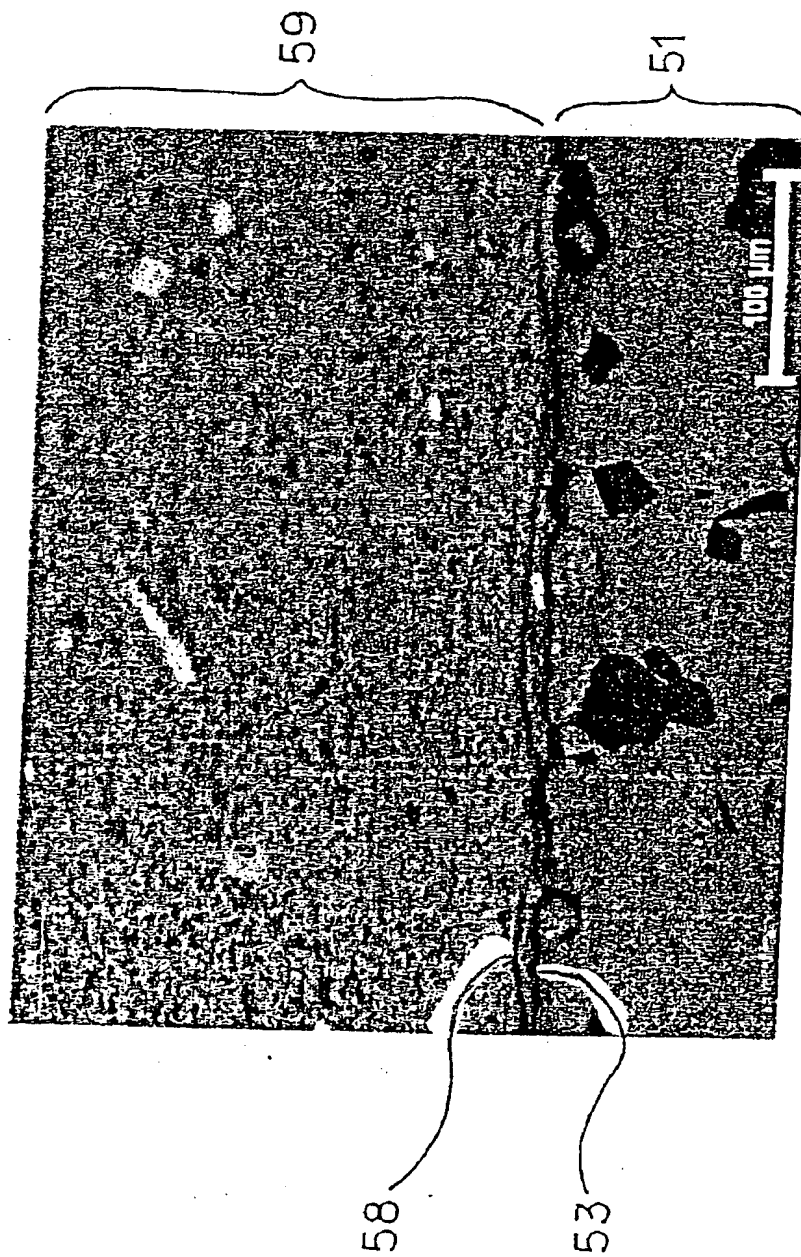


FIG.7



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)